

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

1/5/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03948241

PRODUCTION OF COLORED MICROCAPSULE

PUB. NO.: 04-313341 [*J*P 4313341 A]
PUBLISHED: November 05, 1992 (19921105)
INVENTOR(s): ISHIGURO MAMORU
APPLICANT(s): MITSUBISHI PAPER MILLS LTD [000598] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 03-108547 [JP 91108547]
FILED: April 11, 1991 (19910411)
INTL CLASS: [5] B01J-013/04; B01J-013/02; B41M-005/165
JAPIO CLASS: 13.1 (INORGANIC CHEMISTRY -- Processing Operations); 14.5 (ORGANIC CHEMISTRY -- Microorganism Industry); 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)
JAPIO KEYWORD:R013 (MICROCAPSULES)
JOURNAL: Section: C, Section No. 1038, Vol. 17, No. 142, Pg. 120, March 23, 1993 (19930323)

ABSTRACT

PURPOSE: To offer the method of producing microcapsules which are colored in dense color and stably containing a colored dye solution without desensitizing the coloring function due to the reaction of an electron donative dye and a developer.

CONSTITUTION: Microcapsules containing having a film of enzyme containing colorless electron donative dye are mixed with an electron acceptive developer. Thereby, the obtained microcapsule is colored in dense color and contains a dye solution without reduction of density of the electron donative dye.

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-313341

(43) 公開日 平成4年(1992)11月5日

| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------------|------|---------|---------------|--------|
| B 0 1 J 13/04 | | | | |
| 13/02 | | | | |
| B 4 1 M 5/165 | | | | |
| | | 8317-4G | B 0 1 J 13/02 | A |
| | | 8317-4G | | L |
| 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁) 最終頁に続く | | | | |

(21) 出願番号 特願平3-108547

(22) 出願日 平成3年(1991)4月11日

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 石黒 守

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱

製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 着色マイクロカプセルの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 電子供与性染料と顔色剤の反応による着色能が減感される事無く、着色した染料溶液を安定に内包して成る濃色に着色したマイクロカプセルの製造方法を提供。

【構成】 無色の電子供与性染料を含む酵母菌を皮膜として有するマイクロカプセルと電子受容性顔色剤を混合する。

【効果】 電子供与性染料の濃度低下のほとんどない染料溶液を含む濃色に着色したマイクロカプセルが得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体を内包する酵母菌マイクロカプセルと、該電子供与性染料前駆体を発色せしめる電子受溶性顔色剤を混合することを特徴とする着色マイクロカプセルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インキ、塗料、絵の具及び各種画像記録材料として使用可能な着色マイクロカプセルの製造方法に関するものであり、詳しくは酵母菌マイクロカプセルの芯物質に着色染料溶液を内包した着色マイクロカプセルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、インキ、塗料、絵の具等の色材として顔料や染料が用いられる。通常顔料とは水や溶媒に不溶性の有色粒子状の無機または有機化合物で、塗膜もしくは成型物に美しい彩りを与えるものと表現されている。（日本顔料技術協会編、顔料便覧より）また、着色物質を含むマイクロカプセルも多種提案されており、これらも機能的には顔料の一種に位置付けられ、とりわけ画像形成用顔料について次のような提案がなされている。

【0003】表面を疎水化処理したカーボンブラックを分散した油性物質を内包するマイクロカプセルを用いた複写シート（特開平2-283488号公報）液体インクを内包するマイクロカプセルを内圧で破裂させることにより画像を形成する手法（特開平2-25336号公報）また、熱、光、pH等の操作によりマイクロカプセル内の染料を発色又は消色させる手法が多数提案されている。（特開平1-174591号、同2-111434号、2-218429号、3-17181号、3-21495号公報等）。この様に着色マイクロカプセルは通常の着色顔料として用い得る以外にも外部からの操作で着色、消色及び変色が可能となり、これは従来一般に知られている顔料では発現し得ない特性である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記提案で示される着色マイクロカプセルは次に示すような問題点を有することも事実である。すなわち、カーボンブラックや既存の染料のマイクロカプセルは皮膜の緻密性が充分なものと成り得なかったり、染料の種類によっては従来の手法ではカプセル化できないものが多い。熱、光、等のエネルギーで発色せしめるマイクロカプセルは本発明で述べる様な、水分散系でも安定に着色し得るものとは多少性質が異なり、あくまで乾燥工程を経た支持体上での化学変化により発色を伴うものであるが、充分な濃度が得にくい等の問題点が挙げられる。

【0005】また、上記以外で着色マイクロカプセルを得る方法として、電子供与性染料前駆体（以降電子供与性染料とも称す）と該染料前駆体を発色せしめる電子受

容性顔色剤（以降顔色剤と称す）との反応により発色した濃色の染料溶液を、従来より知られている *in-situ* 法、界面重合法、コアセルベーション法等の手法でマイクロカプセル化することを試みたが、次のような問題が生じることが判明した。すなわち、上記カプセル化法で電子供与性染料と顔色剤を油性溶媒とともに混合溶解して得られる染料溶液をカプセル化する際、乳化分散剤を含む水溶液中にそれらを微小滴状に乳化する工程が必須であるが、いずれのカプセル化法を用いても乳化終了後は染料溶液の著しい濃度低下、すなわち「減感」が生じることが判明した。

【0006】さらにカプセル化を終了した段階では染料溶液の周囲に不溶性の皮膜が形成されることも相俟って濃度の低下が甚だしく、本来意図した着色マイクロカプセルを得る目的は達成し難いものであった。とりわけ電子供与性染料としてクリスタルバイオレットラクトン（CVLと称される青染料）を用いた場合、染料溶液を作成した時点では濃い青色溶液であるにもかかわらず、カプセル化終了時点では乳白色の分散液しか得られない状況であった。本発明の目的は、電子供与性染料と顔色剤の反応による着色能が減感される事無く、着色した染料溶液を安定に内包して成る着色マイクロカプセルの製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は電子供与性染料と顔色剤との反応で得られた染料溶液を内包して成る着色マイクロカプセルの製造方法について検討したところ、次の手法により本発明の目的を達成できることを見出した。すなわち無色ないし淡色の電子供与性染料を溶解または分散した油性液体を内包する酵母菌マイクロカプセル分散液と顔色剤を単に混合するだけで、驚くべきことに、着色濃度の極めて高い着色マイクロカプセルを容易に製造することが可能となり、他の手法では為し得ないことが判明した。

【0008】本発明の着色マイクロカプセルは基本的に次の2工程を経て得られる。

(1) 酵母菌中に電子供与性染料溶液を内包させる工程。

(2) (1) で得られた酵母菌マイクロカプセル分散液中に顔色剤を添加する工程。

すなわち、電子供与性染料を含む酵母菌を壁膜としたマイクロカプセルを作成し、次いで顔色剤とを混合することによりマイクロカプセル内の電子供与性染料が次第に着色し始め、同時にマイクロカプセル自体も次第に着色し、最終的には液全体が極めて濃い色に着色する現象が見出された。この着色はマイクロカプセル内に存在する電子供与性染料が発色して得られるものであり、しかもマイクロカプセルの破壊はいっさい生じていないことが光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡による観察で確認できた。

【0009】(1)の工程で示される酵母菌を用いたカプセル化法は、特開昭62-186937号、特開昭63-88033号公報明細書記載の方法を用いれば作成可能であるが、具体的には次の工程を経て得られる。

酵母菌分散液の調製工程

疎水性液体の調製及び酵母菌分散液と混合する工程

加熱、攪拌を伴ったカプセル化工程

この他に必要に応じ、酵母菌の洗浄、脱水、乾燥工程等を組み入れることも可能である。

【0010】本発明で使用する酵母菌とは、出芽もしくは分裂により増殖する微生物の総称である。具体的には、サッカロマイセス属のサッカロマイセス・セレビシエ (*Saccharomyces cerevisiae*)、サッカロマイセス・ルーキシ (*Saccharomyces rouxii*)、サッカロマイセス・カールスパーゲンシス (*Saccharomyces carlsbergensis*)、

【0011】キャンディダ属のキャンディダ・ウティリス (*Candida utilis*)、キャンディダ・トロピカリス (*Candida tropicalis*)、キャンディダ・リポリティカ (*Candida lipolytica*)、キャンディダ・フレーベリ (*Candida flaveri*)、等が使用できる。

【0012】酵母菌の形状は種類によって種々の形があるが、なるべく球形に近い形態のものが好ましく、粒径は1~20 μ mの範囲が好ましい。本発明で用いられるこれら酵母菌は、生のままでも乾燥した状態でもよく、さらに増殖能力のない死滅した状態でもよい。これらの酵母菌中には、水もしくは極性溶剤に可溶性の酵素及びタンパク質、アミノ酸成分、糖質分、核酸成分等の菌体内組織が存在しているが、本発明においてはこれら菌体内成分を種々の方法で抽出した後の酵母菌残渣を用いることもできる。これらの酵母菌、もしくは酵母菌残渣は、適当な分散剤を用い、水溶液中に分散される。

【0013】本発明で用いられる酵母菌中に内包される電子供与性染料としては一般に感圧記録紙や感熱記録紙に用いられているものが好ましく、具体的には、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)の如きトリアリールメタン系染料、4,4'-ビス-ジメチルアミノアミノフェニルベンズヒドリルベンジルエーテルの如きジフェニルメタン系染料、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、の如きキサンテン系染料、ベンゾイルロイコメチレンブルーの如きチアジン系染料、3-メチルスピロジナフトピランの如きスピロ系染料を挙げることが出来る。

【0014】上記電子供与性染料の溶媒となる疎水性液体は、実質的に水不溶性の液体、もしくは加熱により液体となるもので上記染料をよく溶解するものであれば使用可能である。具体的にはパラフィン油、塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、ジブチルフタレート、ジオク

チルフタレート、ジブチルマレエート、o-ジクロロベンゼン、ジイソプロピルナフタレンの如きアルキル化ナフタレン、1-フェニル-1-キシリルエタン等が挙げられる。カプセル化はまず上記染料溶液と酵母分散液の混合に始まるが、この場合、疎水性液体の酵母分散液中への添加は、単独でそのまま添加しても良いが、より均一な状態で酵母菌と存在させるためには、適当な乳化剤を含む水溶液で分散させて乳化状態とした後、添加した方が好ましい。

【0015】カプセル化工程における温度は特に限定はされないが、好ましくは20~70℃である。時間は一般的に1時間以上必要であるが、内包される疎水性液体の量、カプセル化温度等により適宜変えることができる。カプセル化工程時に必要であれば、前記溶出促進剤、酵素剤、乳化剤、分散剤の他、硬膜剤、pH調節剤、防腐剤、紫外線劣化防止剤、酸化防止剤、耐水化剤等を添加することも可能である。本発明で用いられる電子受容性顔色剤とは電子供与性染料を発色し得るものであれば使用可能であり、具体的にはフェノールホルムアルデヒド重合体、サリチル酸樹脂金属化合物、活性白土系顔色剤等が挙げられるが、好ましくはマイクロカプセルに内包された電子供与性染料溶液に溶解しやすいフェノールホルムアルデヒド重合体、サリチル酸樹脂金属化合物が好ましい。

【0016】これらの顔色剤は適当な分散剤とともに10 μ m以下、好ましくは3 μ m以下に微粉碎された水分散系の形態で添加されることが望ましい。顔色剤の添加量はマイクロカプセルに内包された染料の種類、濃度、及び顔色剤の種類に応じ決定されるが、通常はマイクロカプセルの乾燥重量に対し同量以下、好ましくは50%以下の割合で添加される。顔色剤の添加後次第にマイクロカプセル内の電子供与性染料の発色が始まるが、より効果的かつ迅速に発色を促すためには攪拌及び加熱を施すことが好ましい。

【0017】

【作用】本発明の製造方法を用いて着色顔料が得られるのは以下の理由によると推測される。

1. 電子供与性染料を内包するマイクロカプセルと顔色剤が混合されると、顔色剤の粒子はマイクロカプセルの表面に吸着する。この際、マイクロカプセルの表面には微小孔が存在するが、顔色剤の粒径よりは小さいので顔色剤がカプセル内にまで完全に入り込むことはなく、顔色剤の一部が微小孔に突きささった様な形態になっている。

【0018】2. カプセル内の疎水性液体に顔色剤が次第に溶解し出し、それと同時に染料も発色し始める。カプセル内では、電子供与性染料と顔色剤との反応は全てマイクロカプセル内で進行するため減感が生じない。このように酵母菌マイクロカプセルの表面に適度の大きさの微小孔が存在することが本発明の如き着色マイクロカ

5

ブセルが得られる最大のポイントであり、この様な孔を有さない他のマイクロカプセル化法では為し得ない手法である。

【0019】

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明する。なお、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1

市販のパン酵母（鐘淵化学工業製生酵母〔サッカロマイセス・セレピッシュェ〕）10gを含む分散液100gに、エタノール10gを添加した後、回転式振盪培養機10中で温度40℃の条件下で24時間振盪し、菌体内の水溶性成分を菌体外に溶出させた。遠心分離操作により溶出液と酵母菌残渣を分離した後、溶出液の全量を105℃の乾燥器中で水分を蒸発させたところ、4.0gの不揮発成分が残り、初期添加酵母菌重量の40wt%が溶出したことが確認できた。

【0020】溶出処理により得られた酵母菌残渣を水で100gとし酵母分散液を調製した次に、乳化剤として0.5wt%のノニオン系界面活性剤（花王アトラス製、商品名Tween-80）水溶液10g中に電子供与性染料染料としてクリスタルバイオレットラクトン201.0gを含む高沸点疎水性液体（日本石油化学製、商品名ハイゾールSAS N-296）10gを激しく攪拌しながら添加し、平均粒径5μmの疎水性液体の乳化液を得た。この乳化液を上記酵母分散液中に添加した後40℃で3時間攪拌を続けたところ疎水性液体は全て酵母菌中に内包され、マイクロカプセル化が完了した。

【0021】次にこのマイクロカプセル分散液に特開昭63-186729号公報記載のサリチル酸系顔色剤の分散液（三井東圧（株）製顔色剤SRE-5、有効固形分40%）5gを添加し、40℃で10分間攪拌を行なったところ液全体が濃い青色を呈した着色顔料の分散液30が得られた。この分散液を光学顕微鏡で観察したところ

6

カプセル内で濃い発色が生じていることが確認できた。また、この分散液を坪量40g/m²の上質紙に塗布乾燥した後、走査型電子顕微鏡で塗布表面を観察したところマイクロカプセルの破壊は見られなかった。

【0022】実施例2

pH6.0に調整した2.0%ポリアクリル酸ナトリウム水溶液（東亜合成化学工業製、商品名アロンT-40）中に電子供与性染料として3-（N-メチルシクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン（新日曹化学（株）製黒色染料、商品名PSD-150）1.0gを含む実施例1と同じ高沸点疎水性液体10gを激しく攪拌しながら添加し、平均粒径5μmの疎水性液体の乳化液を得た。この乳化液を実施例1と同じ酵母分散液に添加した後40℃で3時間攪拌を続けたところ疎水性液体は全て酵母菌中に内包され、マイクロカプセル化が完了した。

【0023】このマイクロカプセル分散液にフェノールホルムアルデヒド重合体分散液（三井東圧（株）製顔色剤RBE-40、有効固形分40%）5gを添加し40℃で10分間攪拌を行なったところ液全体が濃い黒色を呈する着色顔料の分散液が得られた。この分散液を光学顕微鏡で観察したところカプセル内で濃い発色が生じていることが確認できた。

【0024】

【発明の効果】本発明に示されるように電子供与性染料を内包する酵母菌マイクロカプセルと顔色剤を混合するだけで、着色マイクロカプセルを製造することが可能となったこのようにして得られた着色マイクロカプセルは水性バックカーボン紙用顔料として使用可能であり、しかも内部が液体であるため通常のカーボン紙と比較して転移性に優れるせいか発色濃度の高い複写文字が得られた。以上の如く本発明は、着色マイクロカプセルの製造法として品質的、工業的に新規な手法である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

8305-2H

FI

B41M 5/12

技術表示箇所

112